

(11)Publication number : 2001-335603

(43)Date of publication of application : 04.12.2001

(51)Int.Cl. C08F 2/48
C08F 2/10
C08F220/00
C08F220/34
C08F220/56

(21)Application number : 2000-161166

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 26.05.2000

(72)Inventor : ITO KENJI
TSUZUKI TETSUYA
GOTO JUICHI
MIHO SUSUMU

(54) METHOD FOR PRODUCING WATER-SOLUBLE POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a copolymer with a water-soluble monomer having acryloyl group and a water-soluble monomer having a methacryloyl group which has a high molecular weight, good solubility and utility as a polymer coagulant having a small insoluble part and remaining monomer content.

SOLUTION: In the method for producing a water-soluble polymer by polymerizing the water-soluble monomer having acryloyl group, the water-soluble monomer having a methacryloyl group, if necessary, a monomer mixture comprising a vinyl based monomer other than the above monomer and an aqueous solution which contains an azo based photopolymerization initiator $\leq 90^{\circ}$ C temperature of half-life of 10 hours with light irradiation, after the light irradiation in the first process, light irradiation is further performed at a light irradiation intensity of five times or more of that in the first process at a reaction ratio of all monomer $\leq 95\%$ and a specified reaction ratio.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A water soluble monomer which has an acrylyl group, It is the method of manufacturing a water-soluble polymer when a monomeric mixture and 10 hour half life period temperature which consist of vinyl system monomers other than these [a water soluble monomer and if needed] of having a methacryloyl group carry out an optical exposure and polymerize solution containing an azo photopolymerization initiator 90 ** or less, After carrying out an optical

exposure in the 1st step, conversion of a total monomer is 95% or less further, and it is following formula (1): $a \leq Y \leq b$ (1).

(Y is the conversion (mol %) of a total monomer among a formula, and it is a and b, and

$$a = 2.10 \times 10^{-4} m^3 - 4.65 \times 10^{-2} m^2 + 3.54m - 15.0 \quad (2)$$

$$b = 2.10 \times 10^{-4} m^3 - 4.65 \times 10^{-2} m^2 + 3.26m + 21.0 \quad (3)$$

come out, and are and m is shown comparatively (mol %) in a total monomer mixture of a water soluble monomer which has a methacryloyl group -- within the limits of 5-60 -- it is -- in the conversion Y of a total monomer shown, A manufacturing method of a water-soluble polymer performing the 2nd-step optical exposure with optical irradiation intensity of 5 times or more of optical irradiation intensity of the 1st step.

[Claim 2] A manufacturing method of the water-soluble polymer according to claim 1 which performs an optical exposure after the 2nd-step optical exposure with optical irradiation intensity stronger than optical irradiation intensity of the 2nd [further] step.

[Claim 3] A manufacturing method of the water-soluble polymer according to claim 1 or 2 whose water soluble monomer which has an acrylyl group is acrylamide.

[Claim 4] A manufacturing method of Claim 1 whose water soluble monomer which has a methacryloyl group is the 3rd class salt or the 4th class salt of dialkylamino alkyl methacrylate -- a water-soluble polymer given in any 1 paragraph of Claim 3.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the method of manufacturing a water-soluble polymer, in more detail about the manufacturing method of a water-soluble polymer by polymerizing the solution of the vinyl system monomer containing a photoinitiator in an optical exposure. According to the manufacturing method of this invention, in the amount of Polymer Division, it has good solubility and the water-soluble suitable polymer for the use of a polymer coagulant etc. can be manufactured.

[0002]

[Description of the Prior Art] For example in a range wide as a polymer coagulant etc. of fields, the water-soluble polymer obtained by polymerizing the acrylic water soluble monomer which has an acrylyl group and a methacryloyl group (meta) is used industrially. Such a water-soluble polymer is generally manufactured by aqueous polymerization. This (meta) acrylic water solubility polymer is manufactured by the method of making it polymerize using a free radical generating initiator, or polymerizing by optical exposure.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, the water soluble monomer which has an acrylyl group ($\text{CH}_2=\text{CHCO}-$). The water soluble monomer which has (it is only hereafter called an

acrylic monomer) and a methacryloyl group ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$). (It is only hereafter called an methacrylic system monomer) When it is going to carry out copolymerization, the reactivity of these monomers has a difference and, specifically, acrylamide has the feature that a reaction seldom advances in the early stages of a reaction, but a reaction advances rapidly after a certain time progress. On the other hand, the reaction of the methyl-chloride addition of dimethylaminoethyl methacrylate advances slowly from the early stages of a reaction. Therefore, in manufacturing such a copolymer, insoluble content occurs in the polymer produced by originating in the reactant difference of the monomer to be used. In order that the problem of generating of insoluble content may be remarkable and may control this in the polymerization method especially by optical exposure, although the method of polymerizing in two steps or three steps is known for different optical exposure conditions (for example, JP,H7-10895,B.) Referring to JP,H4-57682,B and this method of control of insoluble content are also insufficient, and it was almost ineffective in manufacture of a polymer with few copolymerization ratios of a METAKURI system monomer in particular. In addition to reduction of insoluble content, it is the amount of Polymer Division, and it is required for a water soluble monomer that there are also few residual monomer contents.

[0004]Therefore, the purpose of this invention is the amount of Polymer Division, have good solubility, and with few insoluble content and residual monomer contents. It is in providing the method that a copolymer with the water soluble monomer which has a water soluble monomer which has an acrylyl group useful as a polymer coagulant, and a methacryloyl group can be manufactured.

[0005]

[Means for Solving the Problem]A water soluble monomer which has an acrylyl group if this invention is followed, It is the method of manufacturing a water-soluble polymer when a monomeric mixture and 10 hour half life period temperature which consist of vinyl system monomers other than these [a water soluble monomer and if needed] of having a methacryloyl group carry out an optical exposure and polymerize solution containing an azo photopolymerization initiator 90 ** or less, After carrying out an optical exposure in the 1st step, conversion of a total monomer is 95% or less further, and it is following formula (1): $a \leq Y \leq b$ (1).

(Y is the conversion (mol %) of a total monomer among a formula, and a and b are $a=2.10 \times 10^{-4} m^3 - 4.65 \times 10^{-2} m^2 + 3.54 m - 15.0$ (2).)

$b=2.10 \times 10^{-4} m^3 - 4.65 \times 10^{-2} m^2 + 3.26 m + 21.0$ (3)

come out, and are and m is shown comparatively (mol %) in a total monomer mixture of a water soluble monomer which has a methacryloyl group -- within the limits of 5-60 -- it is -- in the conversion Y of a total monomer shown, A method of manufacturing a water-soluble polymer is provided by performing the 2nd-step optical exposure with optical irradiation intensity of 5 times or more of optical irradiation intensity of the 1st step.

[0006]In this Description, acrylamide or methacrylamide may be called acrylamide (meta), acrylate or methacrylate may be called acrylate (meta), and acrylic acid or methacrylic acid may be called acrylic acid (meta).

[0007]

[Embodiment of the Invention]In the method of manufacturing acrylamide and copolymers, such as a methacrylate system monomer, whose control of insoluble content was not fully completed conventionally by ultraviolet-rays (UV) polymerization if this invention is followed, By irradiating with light by two or more steps of intensity under the above specific conditions, the high-polymer polymer which controlled the insoluble content in the polymer obtained and was excellent in solubility can be obtained. According to this invention, in the specific conversion before a monomer polymerizes thoroughly, it succeeds in preventing generating of insoluble content by enlarging optical irradiation intensity.

[0008]As the acrylic monomer which can be used in this invention, and a methacryloyl system monomer, the arbitrary water soluble monomers which have an acrylyl group or a methacryloyl group can be used. Although it does not limit to these, specifically, (Meta) Acrylamide. and acrylamide [, such as N-methylol(metha)acrylamide,] (meta-); -- dialkylamino alkyl (meta-)

acrylate [, such as diethylaminoethyl (meta-) acrylate]; -- the hydrochloride of dialkylamino alkyl (meta-) acrylate. And the 3rd class salts, such as sulfate; Dialkylamino alkyl. (meta-) 4th class salt [, such as aryl halide additions, such as alkyl halide additions, such as a methyl-chloride addition of acrylate, and a benzyl chloride addition,]; -- dialkyl (meta-) acrylamide [, such as N,N-dimethyl(meta-) acrylamide,]; -- a dialkyl acrylic. (Meta) The hydrochloride of amide. and 3rd class salt [, such as sulfate,]; -- 4th class salt [, such as aryl halide additions, such as alkyl halide additions, such as a methyl-chloride addition of dialkyl (meta-) acrylamide, and a benzyl chloride addition,]; -- hydroxyethyl (meta-) acrylate. And hydroxypropyl. (Meta) Hydroxyalkyl, such as acrylate. (Meta) Acrylate; (meta) Acrylamide (meta) alkyl alkane sulfonic acid and **, such as alkali metal salt, such as acrylic acid and this sodium salt, or ammonium salt,; and (meta) acrylamide 2-methylpropanesulfonic acid. ** alkali metal salt or ammonium salt is mentioned.

[0009]As an acrylic monomer used in this invention, acrylamide is preferred also in the above-mentioned monomer. As a methacrylic system monomer, the 3rd class salt or the 4th class salt of dialkylamino alkyl methacrylate is preferred. These can be used as independent or arbitrary mixtures.

[0010]If an acrylic monomer and a methacrylic system monomer carry out comparatively, it is preferred that there is a methacrylic system monomer at 5-60-mol % on the basis of the number of sum total mols of an acrylic monomer and a methacrylic system monomer, and it is 5-35-mol % more preferably.

[0011]In this invention, other vinyl system monomers can be used together to an acrylic monomer and a methacrylic system monomer if needed. As other vinyl system monomers, it is usable in both a water-soluble vinyl system monomer and a nonaqueous solubility vinyl system monomer. Dialkyl diarylammonium salt, such as dimethyldiaryl ammoniumchloride, etc. are mentioned as a water-soluble vinyl system monomer. As a nonaqueous solubility vinyl system monomer, alkyl (meta) acrylate [, such as acrylonitrile (meta); methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, and propyl (meta) acrylate,];, styrene, etc. are mentioned. As for the vinyl system monomer of these others, it is preferred to use it at less than 10 mol % on the basis of the number of sum total mols of a total monomer.

[0012]From points, such as the handling nature etc. of a smooth advance of photopolymerization, and the water-soluble polymer obtained, as for the concentration of the monomer in a monomer aqueous solution, 20 to 90 % of the weight is preferred, and it is 25 to 80 % of the weight more preferably.

[0013]10 hour half life period temperature is a thing 90 ** or less, and the azo photopolymerization initiator used in this invention is a 40-70 ** thing preferably. In this invention, the usage of a monomer can be reduced by using the azo photopolymerization initiator concerned. As such an azo photopolymerization initiator, it is 2,2'-azobis (2-aminodipropene) hydrochloride, 4,4'-azobis (4-cyanovaleric acid), 2, and 2'-azobis, for example. [N-(2-carboxyethyl)-2-methylpropionamidin] The dimethyl 2, 2'-azobisisobutyrate, 2,2'-azobis isobutyronitrile, 2,2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), 2,2'-azobis (2-methylbutyronitrile), 1,1'-azobis (cyclohexane-1-carbonitrile), and 2,2'-azobis [2-methyl- N - [2- (1-hydroxybutyl)] Propionamide], 2, and 2'-azobis [The 2-methyl- N -(2-hydroxyethyl)- propionamide] 2 and 2'-azobis [2-(5-methyl-2-imidazoline 2-yl) propane] Hydrochloride, 2, and 2'-azobis [2-(2-imidazoline 2-yl) propane] Hydrochloride, 2, and 2'-azobis [2-(2-imidazoline 2-yl) propane] Sulfate, 2, and 2'-azobis [2-(3,4,5,6-tetrahydro pyrimidine-2-yl) propane] A hydrochloride, 2, 2'-azobis [2 - [1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazoline 2-yl] Propane] hydrochloride, 2, and 2'-azobis [2-(2-imidazoline 2-yl) propane] ** can be mentioned.

[0014]Also in these, it is 2,2'-azobis (2-aminodipropene) hydrochloride, 4,4'-azobis (4-cyanovaleric acid) and 2, and 2'-azobis. Use of [N-(2-carboxyethyl)-2-methylpropionamidin] is preferred. In this invention, two or more sorts of said azo photopolymerization initiator can be used together.

[0015]It is preferred that it is 100-10,000 ppm to monomer full weight as amount of the azo photopolymerization initiator used, and it is 500-2,000 ppm especially preferably 200-5,000 ppm more preferably.

[0016]In this invention, if needed, it is a range which does not spoil the purpose of this invention, and other photopolymerization initiators and photosensitizers can be used together to an azo photopolymerization initiator. As the photopolymerization initiator concerned, photopolymerization initiators, such as a benzophenone series, a benzoin system, a benzoin alkyl ether system, an acetophenone series, and an acyl phosphine oxide system, can be mentioned. As a photosensitizer, amine system photosensitizers, such as triethanolamine and diethanolamine, etc. can be mentioned.

[0017]If the compound which has annular alkanol structures, such as 1-benzoyl-1-hydroxycyclohexane, with an azo photopolymerization initiator is especially used together as a photopolymerization initiator, the content of an unreacted monomer can be reduced and, moreover, a water-soluble, water-soluble high polymer can be manufactured by high polymerization. As amount of the compound used which has annular alkanol structure, 0.5 to 30 % of the weight is preferred to an azo photopolymerization initiator.

[0018]Other ingredients, such as a regulator, a water-soluble organic solvent, and a surface-active agent, can be blended in the range which does not spoil the purpose of this invention if needed.

[0019]In this invention, an optical exposure is carried out in three or more steps the 1st step, the 2nd step, and if needed, and a monomer is polymerized. As a light with which it irradiates, the 1st step, the 2nd step, and all after it can use ultraviolet rays and/or visible light, and especially use of ultraviolet rays is preferred. As a light source, if photopolymerization of the monomer can be carried out, various things will be possible, for example, a fluorescence chemical lamp, a fluorescence blue lamp, a metal halide lamp, a high-pressure mercury lamp, etc. will be mentioned.

[0020]In this invention, said monomer aqueous solution is irradiated first in the 1st step. As optical irradiation intensity in this case, $0.5 - 7 \text{ W/m}^2$ is preferred, is $1-7 \text{ W/m}^2$ more preferably, and is $2-6 \text{ W/m}^2$ especially preferably. When less than 0.5 W/m^2 , polymerizing of a monomer may be unable to become insufficient, or variation may be produced in a degree of polymerization in the upper part and the lower part of a monomer aqueous solution, it may stop being able to obtain the polymer of uniform physical properties, and the content of the unreacted monomer in the polymer obtained eventually may increase. On the other hand, if 7 W/m^2 is exceeded, the polymer of the amount of Polymer Division may not no longer be obtained.

[0021]What is necessary is just to set up irradiation time suitably with monomer concentration, or composition ratio and the degree of polymerization of the polymer made profitably like, and it is 5 to 100 minutes preferably.

[0022]Next, in [according to this invention] less than 95 mol % and the conversion Y with which it is 20-80-mol % preferably, and is satisfied of said formula (1) the conversion of the total monomer after the 1st-step optical exposure, A water-soluble desired polymer can be obtained for optical irradiation intensity 1st-step by glaring by one 5 to 25 times the optical dose of this preferably 5 or more times. In this invention, when a monomer makes irradiation intensity 5 or more times at this appearance in the specific conversion Y which has not polymerized thoroughly, generating of insoluble content can be controlled. If this conversion exceeds 95-mol %, generating of insoluble content cannot be controlled.

[0023]Said conversion Y can be searched for by measuring the temperature of the central part of a polymer in actual operation. That is, between central temperature [of the polymer in a certain conversion Y] $T(Y)$, initial temperature T_O of a monomer aqueous solution, and maximum-temperature T_M of the central part of a polymer, conversion can be known by realizing the relation of the following formulas (4) and monitoring the temperature of the central part of a polymer.

[0024]

$$T(Y) = T_O + Y(T_M - T_O) / 100 \quad (4)$$

(First stage temperature (**)) T_M of T_O is a maximum temperature (**) which the central part of a polymer reaches among a formula, and $T(Y)$ is an approximate value of the temperature (**) of

the central part of the polymer at the time of the conversion Y.) [of a monomer aqueous solution]

[0025]As optical irradiation intensity in the 2nd step, as long as it is 5 or more times of the 1st step, arbitrary optical irradiation intensity may be sufficient, but $5\text{--}150\text{W}/\text{m}^2$ is preferred, and is $10\text{--}100\text{W}/\text{m}^2$ more preferably. When less than $5\text{W}/\text{m}^2$, polymerizing of a monomer may be unable to become insufficient, or variation may be produced in a degree of polymerization in the upper part and the lower part of a monomer aqueous solution, it may stop being able to obtain the polymer of uniform physical properties, and the content of the unreacted monomer in the polymer obtained eventually may increase. On the other hand, if $100\text{W}/\text{m}^2$ is exceeded, the polymer of the amount of Polymer Division may not no longer be obtained.

[0026]What is necessary is just to set up irradiation time suitably with monomer concentration, or composition ratio and the degree of polymerization of the polymer made profitably like, and it is 5 to 100 minutes preferably.

[0027]In this invention, the 3rd more step or the optical exposure beyond it can be performed after the 2nd-step optical exposure if needed. It can reduce the amount of residual monomers by short-time optical exposure, and also since it can make a polymer the amount of Polymer Division that it is intensity stronger than the 2nd step as optical irradiation intensity in this case, it is preferred. Specifically, more than the twice of the 2nd step are preferred. $10\text{--}10,000\text{W}/\text{m}^2$ is preferred, and, specifically, is $30\text{--}3,000\text{W}/\text{m}^2$ more preferably. What is necessary is just to set up irradiation time suitably according to the purpose, and it is 1 to 60 minutes preferably.

[0028]Since light reaches to a solution pars basilaris ossis occipitalis and a polymerization is smoothly performed by the whole solution as the depth of a monomer aqueous solution, 100 mm or less is preferred and 20–60 mm is more preferred. According to the method by this invention, even if the depth of a monomer aqueous solution is not less than 50 mm, a polymerization advances smoothly in the whole solution and the water-soluble polymer of the amount of Polymer Division made into the purpose can be obtained efficiently.

[0029]Although a batch type or continuous system can also perform the manufacturing method of this invention, since it excels in productivity, it is preferred to adopt a continuation polymerization method. The method of using the device which serves as a continuation belt which has the liquid pool part which various methods were adopted and was installed in the airtight interior of a room from the light source fixed to the sealed-cabin upper part as a continuation polymerization method is preferred.

[0030]From one side of a continuation belt, specifically, a monomer aqueous solution is continuously supplied so that the target depth may be maintained. In this case, it is preferred to supply inactive gas, such as nitrogen, to it continuously, in order to prevent polymerization inhibition of the monomer by oxygen in the airtight interior of a room. The belt concerned moves continuously with a monomer aqueous solution, and a monomer aqueous solution is supplied under the fixed light source. A monomer aqueous solution is polymerized by the light irradiated with the light source concerned. In this method, the section which fills a light source for the irradiation intensity of the 1st step, and the section which fills the 3rd step of irradiation intensity the irradiation intensity of the 2nd step and addition light volume, and if needed are provided and carried out.

[0031]The polymer sheet obtained follows a conventional method, and it cuts, grinds and dries and it can be used as a powdered product.

[0032]

[Example]It cannot be overemphasized that it is not what limits this invention to these working example hereafter although working example of this invention is concretely described with a comparative example.

[0033]At 850 g, full weight added distilled water to the 15 mol of fourth class-ized salt (henceforth DMC)% of monomeric mixture by the methyl chloride of comparative example 1 acrylamide 85 mol % and dimethylaminoethyl methacrylate so that monomer concentration might be 38 % of the weight. After teaching this to cylindrical glassware (henceforth a reactor) 146 mm in inside diameter and adjusting pH to 4.0, keeping the temperature of solution at 5 **, nitrogen

bubbling was carried out for 30 minutes, and the solution of said monomer was obtained. The depth in the reactor at this time was 55 mm. Subsequently, 1-benzoyl-1-hydroxycyclohexane 10ppm as a photopolymerization initiator and 800 ppm of 2,2'-azobis (2-amidinopropane) hydrochlorides (10 hour half life period temperature = 56 **) are added by a weight reference to monomer purity to this monomer aqueous solution, Nitrogen bubbling was carried out for 2 more minutes. Then, the upper surface put the reactor into the polymerization room of the cube type (400mmx400mmx250mm) of a glass plate, and nitrogen gas replaced the atmosphere of the polymerization interior of a room.

[0034]Next, the optical exposure was carried out for 50 minutes so that the irradiation intensity in the floor line of the polymerization interior of a room might become $2.8\text{W}/\text{m}^2$ from the upper part of a polymerization room, using three 10W chemical lamps (Toshiba Make, trade names "floor line10BL", and only henceforth [BL / floor line10]) as the 1st-step optical exposure. Soon after starting the 1st-step exposure, the temperature of a monomer aqueous solution begins to rise, a polymerization begins, and the temperature of the central part of polymer reaches and makes it the maximum temperature of 95 ** in 45 minutes.

Temperature began to fall, without after that.

At this time, conversion was 97%. Succeedingly, using 100W black light (Toshiba Make, trade names "H100BL", and only henceforth [BL / H100]) as the 2nd-step exposure, it irradiated with this polymer for 30 minutes with the irradiation intensity of $80\text{W}/\text{m}^2$, and the hydrous gel-like polymer was obtained. The grinder ground and the powdered polymer was obtained, after shredding this hydrous gel in the lump with a particle diameter of about 3 mm and drying at 80 ** with hot air drying equipment subsequently for 5 hours.

[0035]On the conditions of the working example 1 comparative example 1, it reacted at conversion % of $Y = 45.3$ mol which satisfies 28.3 which is the range of this invention about the time of starting the 2nd-step exposure - 60.1-mol % by a formula (1). That is, the temperature of the central part of the polymer at the $Y = 45.3$ -mol time of % was searched for by said formula (4), and was decided to be 46 **.

[0036]Since the 1st-step exposure was started like the comparative example 1 and the temperature of the central part of polymer amounted to 46 ** 38 minutes afterward, After changing to 100W black light (H100BL) and glaring for 10 minutes with the irradiation intensity of $28\text{W}/\text{m}^2$ as the 2nd-step exposure, succeedingly as the 3rd-step exposure, The powdered polymer was obtained like the comparative example 1 except having glared for 30 minutes with the irradiation intensity of $80\text{W}/\text{m}^2$, and having obtained the hydrous gel-like polymer using 100W black light (H100BL).

[0037]working example 2 and 3 and the comparative examples 2 and 3 -- the powdered polymer was obtained like working example 1 except having made irradiation time of the temperature of the central part of polymer when changing to the exposure to the 2nd step and the 1st step, and the 1st to 2nd step into the value shown in Table I, respectively.

[0038]working example 4 -- the 3rd-step exposure was not performed but the powdered polymer was obtained like working example 1 except having made the 2nd step of optical irradiation time into 90 minutes.

[0039]The powdered polymer was obtained like working example 4 except having set comparative example 4 photopolymerization initiator only to 1-benzoyl-1-hydroxycyclohexane 80ppm.

[0040]Full weight added distilled water to comparative example 5 acrylamide 75 mol % and DMC25 mol% of the monomeric mixture so that 850 g and monomer concentration might be 38 % of the weight. This was taught to the same reactor as the comparative example 1, and the solution of said monomer was obtained by the same method as the comparative example 1 except keeping the temperature of solution at 10 **. The depth in the reactor at this time was 55 mm. Subsequently, nitrogen bubbling of the 4,4'-azobis (4-cyanovaleric acid) (10 hour half life period temperature = 69 **) 1200ppm as a photoinitiator was added and carried out to this monomer aqueous solution for 2 more minutes by the weight reference to monomer purity. Then, the reactor was put into the same polymerization room as the comparative example 1, and nitrogen gas replaced the atmosphere of the polymerization interior of a room.

[0041]Next, the optical exposure was carried out for 60 minutes so that the irradiation intensity in the floor line of the polymerization interior of a room might become 4.2 W/m^2 from the upper part of a polymerization room, using four 10W chemical lamps (floor line10BL) as the 1st-step optical exposure. Soon after starting the 1st-step exposure, the temperature of a monomer aqueous solution begins to rise, a polymerization begins, and the temperature of the central part of a polymer reaches and makes it the maximum temperature of 88 ** in 50 minutes. Then, temperature began to fall.

At this time, conversion was 98%. Succeedingly, using 100W black light (H100BL) as the 2nd-step exposure, it irradiated with this polymer for 30 minutes with the irradiation intensity of 80 W/m^2 , and the hydrous gel-like polymer was obtained. This hydrous gel was dried and ground by the same method as the comparative example 1, and the powdered polymer was obtained.

[0042]On the conditions of the working example 5 comparative example 5, the time of starting the 2nd-step exposure for which it asked by the formula (1) was reacted at $Y = 64.7\text{-mol \%}$ which is the conversion with which it is satisfied of the range 47.7 of this invention - 76.7-mol %. That is, by said formula (4), the temperature of the central part of the polymer at the $Y = 64.7\text{-mol \%}$ time of % was searched for with 60 **.

[0043]Since the 1st-step exposure was started like the comparative example 5 and the temperature of the central part of a polymer amounted to 60 ** 43 minutes afterward, After changing to 100W black light (H100BL) and glaring for 15 minutes with the irradiation intensity of 28 W/m^2 as the 2nd-step exposure, succeedingly as the 3rd-step exposure, The powdered polymer was obtained like the comparative example 5 except having glared for 30 minutes with the irradiation intensity of 80 W/m^2 , and having obtained the hydrous gel-like polymer using 100W black light (H100BL).

[0044]Distilled water was added to the 40 mol of third class-sized salt (henceforth DMH)% of monomeric mixture by the chloride of comparative example 6 acrylamide 60 mol % and dimethylaminoethyl methacrylate so that it might become the full weight of 850 g, and 49 % of the weight of monomer concentration. This was taught to the same reactor as the comparative example 1, and the monomer aqueous solution was obtained by the same method as the comparative example 1. At this time, the depth was 55 mm. Subsequently, nitrogen bubbling of 900 ppm of the 2,2'-azobis (2-amidinopropane) hydrochlorides (10 hour half life period temperature = 56 **) as a photoinitiator was added and carried out to this monomer aqueous solution for 2 more minutes by the weight reference to monomer purity. Then, the reactor was put into the same polymerization room as the comparative example 1, and nitrogen gas replaced the atmosphere of the polymerization interior of a room.

[0045]Next, the optical exposure was carried out for 100 minutes so that the irradiation intensity in the floor line of the polymerization interior of a room might become 1.9 W/m^2 from the upper part of a polymerization room, using three 10W chemical lamps (floor line10BL) as the 1st-step optical exposure. Soon after starting the 1st-step exposure, the temperature of a monomer aqueous solution begins to rise, a polymerization begins, and the temperature of the central part of a polymer reaches and makes it the maximum temperature of 88 ** in 85 minutes. Then, temperature began to fall.

At this time, conversion was 98%. Succeedingly, using 100W black light (H100BL) as the 2nd-step exposure, it irradiated with this polymer for 30 minutes with the irradiation intensity of 80 W/m^2 , and the hydrous gel-like polymer was obtained. This hydrous gel was dried and ground by the same method as the comparative example 1, and the powdered polymer was obtained.

[0046]On the conditions of the working example 6 comparative example 6, the time of starting the 2nd-step exposure was reacted by the formula (1) at $Y = 82.6\text{-mol \%}$ which is the conversion with which it is satisfied of the range 65.6 of this invention - 90.4-mol %. That is, by said formula (4), the temperature of the central part of the polymer at the $Y = 82.6\text{-mol \%}$ time of % was searched for with 74 **.

[0047]Since the 1st-step exposure was started like the comparative example 6 and the temperature of the central part of a polymer amounted to 74 ** 82 minutes afterward, After changing to 100W black light (H100BL) and glaring for 10 minutes with the irradiation intensity of

15 W/m² as the 2nd-step exposure, succeedingly as the 3rd-step exposure, The powdered polymer was obtained like the comparative example 6 except having glared for 30 minutes with the irradiation intensity of 80 W/m², and having obtained the hydrous gel-like polymer using 100W black light (H100BL).

[0048] The following physical properties were measured about the polymer obtained by working example 1-6 and the comparative examples 1-6. The result is shown in table I-VI. In Table I, III, and V, after the central temperature of a polymer reaches a maximum temperature, it means having carried out the optical exposure after T_M.

[0049] Salt viscosity each polymer was dissolved in the sodium chloride aqueous solution 4% of the weight 0.5%, the polymer solution of concentration was produced 0.5% of the weight, and the viscosity of 5 minutes after was measured on conditions (25 ** and 60 rpm) in the Brookfield viscometer.

After having dissolved insoluble content each polymer in ion exchange water, producing 400 ml of polymer solutions of concentration 0.1% of the weight and filtering this solution whole quantity by the screen of 83 meshes at 20 cm in diameter, the non-melted objects which remained in the plus sieve were collected, and that capacity was measured.

It extracted by adding amount of residual monomers each polymer 2.0g to 20 ml of the acetone / water mixed solvents of 80 / 20 capacity %, and neglecting it for 16 hours or more. The supernatant liquid after extraction was extracted and the amount of residual monomers was measured with gas chromatography.

[0050]

[Table 1]

表 1

	組成	第 1 段目		第 2 段目			第 3 段目		
		光強度 (W/m ²)	時間 (min)	開始時の 中心温度 (℃) (反応率)	光強度 (W/m ²)	時間 (min)	開始時の 中心温度 (℃)	光強度 (W/m ²)	時間 (min)
実施例 1	A	2.8	40	46 (45.3%)	28	10	T _M 以後	80	30
実施例 2	A	2.8	41	50 (50%)	28	10	T _M 以後	80	30
実施例 3	A	2.8	38	40 (39%)	28	15	T _M 以後	80	30
実施例 4	A	2.8	40	46 (45.3%)	28	90	なし	なし	なし
比較例 1	A	2.8	50	T _M 以後 (97%)	80	30	なし	なし	なし
比較例 2	A	2.8	42	70 (72%)	28	10	T _M 以後	80	30
比較例 3	A	2.8	28	25 (22%)	28	15	T _M 以後	80	30
比較例 4	A	2.8	40	46 (45.3%)	28	90	なし	なし	なし

(注) 組成 A : DMC / アクリルアミド = 15 / 85 モル %

[0051]

[Table 2]

表II

	組成	0.5%塩粘度 (mPa・s)	不溶解分 (ml)	残存単量体量 (wt%)
実施例 1	A	79	なし	0.12
実施例 2	A	68	なし	0.12
実施例 3	A	66	なし	0.11
実施例 4	A	76	なし	0.12
比較例 1	A	49	110	0.13
比較例 2	A	57	32	0.11
比較例 3	A	32	なし	0.11
比較例 4	A	75	なし	0.50

(注) 組成 A : DMC/アクリルアミド=15/85モル%

[0052]

[Table 3]

表III

	組成	第1段目		第2段目			第3段目		
		光強度 (W/m ²)	時間 (min)	開始時の 中心温度 (°C) (反応率)	光強度 (W/m ²)	時間 (min)	開始時の 中心温度 (°C)	光強度 (W/m ²)	時間 (min)
実施例 5	B	4.2	43	80 (64.7%)	28	15	T _m 以後	80	30
比較例 5	B	4.2	60	T _m 以後 (98.7%)	80	30	なし	なし	なし

(注) 組成 B : DMC/アクリルアミド=25/75モル%

[0053]

[Table 4]

表IV

	組成	0.5%塩粘度 (mPa・s)	不溶解分 (ml)	残存単量体量 (wt%)
実施例 5	B	65	なし	0.09
比較例 5	B	43	80	0.10

(注) 組成 B : DMC/アクリルアミド=25/75モル%

[0054]

[Table 5]

表V

	組成	第1段目		第2段目			第3段目		
		光強度 (W/m ²)	時間 (min)	開始時の 中心温度 (°C) (反応率)	光強度 (W/m ²)	時間 (min)	開始時の 中心温度 (°C)	光強度 (W/m ²)	時間 (min)
実施例 6	C	1.9	82	74 (83.6%)	15	10	T _m 以後	80	30
比較例 6	C	1.9	100	T _m 以後 (98%)	80	30	なし	なし	なし

(注) 組成 C : DMH/アクリルアミド=40/60モル%

[0055]

[Table 6]

表VI

	組成	0.5%塩粘度 (mPa・s)	不溶解分 (ml)	残存単量体量 (wt%)
実施例 6	C	41	なし	0.05
比較例 6	C	22	18	0.06

(注) 組成 C : DMH/アクリルアミド=40/60モル%

[0056]

[Effect of the Invention] According to [above passage] the method of this invention, the polymer in which insoluble content and a residual monomer content were reduced can be manufactured effectively.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-335603

(P2001-335603A)

(43) 公開日 平成13年12月4日 (2001.12.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード ⁸ (参考)
C 0 8 F 2/48		C 0 8 F 2/48	4 J 0 1 1
2/10		2/10	4 J 1 0 0
220/00		220/00	
220/34		220/34	
220/56		220/56	
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-161168 (P2000-161166)

(22) 出願日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 伊藤 賢司

愛知県名古屋市港区昭和町17番地の23 東
亜合成株式会社生産技術研究所内

(72) 発明者 都築 哲也

愛知県名古屋市港区昭和町17番地の23 東
亜合成株式会社生産技術研究所内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水溶性重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高分子量で、良好な溶解性を有し、不溶解分及び残存モノマー含量の少ない高分子凝集剤として有用なアクリロイル基を有する水溶性単量体及びメタクリロイル基を有する水溶性単量体との共重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 アクリロイル基を有する水溶性単量体、メタクリロイル基を有する水溶性単量体及び必要に応じてこれら以外のビニル系単量体からなる単量体混合物並びに10時間半減期温度が90℃以下のアゾ系光重合開始剤を含む水溶液を光照射して重合させることにより水溶性重合体を得る製造方法において、第1段目で光照射した後、さらに全単量体の反応率が95%以下でかつ特定の反応率において、第1段目の光照射強度の5倍以上の光照射強度で光照射を行う水溶性重合体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリロイル基を有する水溶性単量体、メタクリロイル基を有する水溶性単量体及び必要に応じてこれら以外のビニル系単量体からなる単量体混合物並びに10時間半減期温度が90℃以下のアゾ系光重合開始剤

$$a \leq Y \leq b$$

(式中、Yは全単量体の反応率(モル%)であり、a及びbは、

$$a = 2.10 \times 10^{-4} m^3 - 4.65 \times 10^{-2} m^2 + 3.54 m - 15.0$$

(2)

$$b = 2.10 \times 10^{-4} m^3 - 4.65 \times 10^{-2} m^2 + 3.26 m + 21.0$$

(3)

であり、mはメタクリロイル基を有する水溶性単量体の全単量体混合物中の割合(モル%)を示し、5~60の範囲内である)で示される全単量体の反応率Yにおいて、第1段目の照射強度の5倍以上の照射強度で第2段目の照射を行うことを特徴とする水溶性重合体の製造方法。

【請求項2】 第2段目の照射の後、さらに第2段目の照射強度より強い照射強度で照射を行う請求項1に記載の水溶性重合体の製造方法。

【請求項3】 アクリロイル基を有する水溶性単量体がアクリルアミドである請求項1又は請求項2に記載の水溶性重合体の製造方法。

【請求項4】 メタクリロイル基を有する水溶性単量体がジアルキルアミノアルキルメタクリレート、3級塩又は4級塩である請求項1~請求項3のいずれか1項に記載の水溶性重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水溶性重合体の製造方法に関し、更に詳しくは光開始剤を含むビニル系単量体の水溶液を照射して重合させることによって水溶性重合体を製造する方法に関する。本発明の製造方法によると、高分子量で、良好な溶解性を有し、高分子凝集剤などの用途に好適な水溶性重合体を製造することができる。

【0002】

【従来の技術】アクリロイル基やメタクリロイル基を有する(メタ)アクリル系水溶性単量体を重合させることによって得られる水溶性重合体は、例えば高分子凝集剤などとして広い分野において工業的に使用されている。このような水溶性重合体は一般的には水溶液重合により製造している。かかる(メタ)アクリル系水溶性重合体は、フリーラジカル発生開始剤を用いて重合させたり、照射により重合させる方法により製造されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、アクリロイル基($\text{CH}_2=\text{CHCO}-$)を有する水溶性単量体(以※

$$a \leq Y \leq b$$

(1)

(式中、Yは全単量体の反応率(モル%)であり、a及びbは、

※ 始剤を含む水溶液を照射して重合させることにより水溶性重合体を製造する方法であって、第1段目で照射した後、さらに全単量体の反応率が95%以下であり、且つ、下記式(1)：

※ 下、単にアクリル系単量体という)とメタクリロイル基($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$)を有する水溶性単量体(以下、単にメタクリル系単量体という)とを共重合しようとする場合には、これら単量体の反応性に差があり、具体的には、アクリルアミドは反応初期においては反応が余り進行せず、ある時間経過後に反応が急激に進行するという特長を有している。これに対し、ジメチルアミノエチルメタクリレートの塩化メチル付加物は、反応初期からゆっくりと反応が進行する。従って、このような共重合体を製造する場合には、使用する単量体の反応性の差に起因して、得られる重合体に不溶解分が発生する。特に照射による重合方法においては、不溶解分の発生の問題が顕著であり、これを抑制するために、異なる照射条件で、2段又は3段で重合する方法が知られているが(例えば特公平7-10895号公報、特公平4-57682号公報参照)、この方法でも不溶解分の抑制は不充分であり、特にメタクリル系単量体の共重合割合が少ない重合体の製造においては、ほとんど効果はなかった。また、水溶性単量体には、不溶解分の低減に加え、高分子量でかつ残存モノマー含量が少いことも要求される。

【0004】従って、本発明の目的は高分子量で、良好な溶解性を有し、不溶解分及び残存モノマー含量の少ない、高分子凝集剤として有用なアクリロイル基を有する水溶性単量体及びメタクリロイル基を有する水溶性単量体との共重合体を製造することができる方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、アクリロイル基を有する水溶性単量体、メタクリロイル基を有する水溶性単量体及び必要に応じてこれら以外のビニル系単量体からなる単量体混合物並びに10時間半減期温度が90℃以下のアゾ系光重合開始剤を含む水溶液を照射して重合させることにより水溶性重合体を製造する方法であって、第1段目で照射した後、さらに全単量体の反応率が95%以下であり、且つ、下記式(1)：

(1)

$$a = 2.10 \times 10^{-4} m^3 - 4.65 \times 10^{-2} m^2 + 3.54m - 15.0 \quad (2)$$

$$b = 2.10 \times 10^{-4} m^3 - 4.65 \times 10^{-2} m^2 + 3.26m + 21.0 \quad (3)$$

であり、mはメタクリロイル基を有する水溶性単量体の全単量体混合物中の割合（モル％）を示し、5～60の範囲内である）で示される全単量体の反応率Yにおいて、第1段目の光照射強度の5倍以上の光照射強度で第2段目の光照射を行うことによって水溶性重合体を製造する方法が提供される。

【0006】なお、本明細書においては、アクリルアミドまたはメタクリルアミドを（メタ）アクリルアミドといい、アクリレートまたはメタクリレートを（メタ）アクリレートといい、アクリル酸またはメタクリル酸を（メタ）アクリル酸ということがある。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に従えば、従来、不溶解分の抑制が十分には出来なかったアクリルアミドとメタクリレート系モノマー等の共重合体を紫外線（UV）重合により製造する方法において、光を上記のような特定の条件下で2段階以上の強度で照射することにより、得られる重合体中の不溶解分を抑制して溶解性に優れた高重合度ポリマーを得ることができる。本発明によれば、単量体が完全に重合する前の特定の反応率において、光照射強度を大きくすることにより、不溶解分の発生を防止することに成功したものである。

【0008】本発明において使用することができるアクリル系単量体およびメタクリロイル系単量体としては、アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する任意の水溶性単量体を使用することができる。具体的には、これらに限定するものではないが、（メタ）アクリルアミド及びN-メチロール（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド；ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート；ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレートの塩酸塩及び硫酸塩等の3級塩；ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレートの塩化メチル付加物等のハロゲン化アルキル付加物及び塩化ベンジル付加物等のハロゲン化アリール付加物等の4級塩；N、N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等のジアルキル（メタ）アクリルアミド；ジアルキルアクリル（メタ）アミドの塩酸塩及び硫酸塩等の3級塩；ジアルキル（メタ）アクリルアミドの塩化メチル付加物等のハロゲン化アルキル付加物及び塩化ベンジル付加物等のハロゲン化アリール付加物等の4級塩；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及びヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；（メタ）アクリル酸及びこのナトリウム塩等のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩；並びに（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の（メタ）アクリルアミドアル

キルアルカンスルホン酸及びこのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩等が挙げられる。

【0009】本発明において使用するアクリル系単量体としては、上記単量体の中でもアクリルアミドが好ましい。また、メタクリル系単量体としては、ジアルキルアミノアルキルメタクリレートの3級塩又は4級塩が好ましい。これらは単独又は任意の混合物として使用することができる。

【0010】アクリル系単量体とメタクリル系単量体の割合としては、アクリル系単量体とメタクリル系単量体の合計モル数を基準として、メタクリル系単量体が5～60モル％で有ることが好ましく、より好ましくは5～35モル％である。

【0011】本発明においては、アクリル系単量体及びメタクリル系単量体に、必要に応じてその他のビニル系単量体を併用することができる。その他のビニル系単量体としては、水溶性ビニル系単量体及び非水溶性ビニル系単量体のいずれも使用可能である。水溶性ビニル系単量体としては、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド等のジアルキルジアリルアンモニウム塩等が挙げられる。非水溶性ビニル系単量体としては、（メタ）アクリロニトリル；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート及びプロピル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート；並びにスチレン等が挙げられる。これらのその他のビニル系単量体は、全単量体の合計モル数を基準として、10モル％以下で使用するのが好ましい。

【0012】単量体水溶液における単量体の濃度は、光重合の円滑な進行及び得られる水溶性重合体の取り扱い等の点から、20～90重量％が好ましく、より好ましくは25～80重量％である。

【0013】本発明において使用するアゾ系光重合開始剤は、10時間半減期温度が90℃以下のものであり、好ましくは40～70℃のものである。本発明においては、当該アゾ系光重合開始剤を使用することにより単量体の残存量を低減させることができる。このようなアゾ系光重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス（2-アミノジプロパン）塩酸塩、4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2, 2'-アゾビス〔N-（2-カルボキシエチル）-2-メチルプロピオンアミジン〕、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-〔2-（1-ヒ

ドロキシブチル) } プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]硫酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-{1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル}プロパン]塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]等を挙げることができる。

【0014】これらの中でも、2, 2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)塩酸塩、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)及び2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]の使用が好ましい。本発明においては、前記アゾ系光重合開始剤を2種以上併用することができる。

【0015】アゾ系光重合開始剤の使用量としては、単量体全重量に対して、100~10,000ppmであることが好ましく、より好ましくは200~5,000ppm、特に好ましくは500~2,000ppmである。

【0016】本発明においては、必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、他の光重合開始剤や光増感剤をアゾ系光重合開始剤に併用することができる。当該光重合開始剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾインアルキルエーテル系、アセトフェノン系及びアシルホスフィンオキサイド系等の光重合開始剤を挙げることができる。光増感剤としては、トリエタノールアミン及びジエタノールアミン等のアミン系光増感剤等を挙げることができる。

【0017】特に、光重合開始剤として、アゾ系光重合開始剤と共に1-ベンゾイル-1-ヒドロキシシクロヘキサン等の環状アルカノール構造を有する化合物を併用すると、未反応単量体の含有量を低減でき、しかも高重合度で水溶性の高い水溶性重合体を製造することができる。環状アルカノール構造を有する化合物の使用量としては、アゾ系光重合開始剤に対して0.5~30重量%が好ましい。

【0018】また、本発明の目的を損なわない範囲で、分子量調整剤、水溶性の有機溶剤及び界面活性剤等のその他成分を必要に応じて配合することができる。

*

$$T(Y) = T_0 + Y(T_m - T_0) / 100$$

(式中、 T_0 は単量体水溶液の初期温度(°C)、 T_m は重合体の中心部が到達する最高温度(°C)であり、 $T(Y)$ は反応率Yのときの重合体の中心部の温度(°C)の近似値である。

【0025】第2段目における光照射強度としては、第1段目の5倍以上であれば任意の光照射強度で良いが、

*【0019】本発明においては、第1段目、第2段目及び必要に応じて3段以上で光照射して単量体を重合させる。照射する光としては、第1段目、第2段目及びそれ以降のいずれも、紫外線及び/又は可視光線を使用することができ、特に紫外線の使用が好ましい。光源としては、単量体を光重合できるものであれば種々のものが可能であり、例えば蛍光ケミカルランプ、蛍光青色ランプ、メタルハライドランプ及び高圧水銀ランプ等が挙げられる。

10 【0020】本発明では、先ず、第1段目で前記単量体水溶液に光を照射する。この場合の光照射強度としては、0.5~7W/m²が好ましく、より好ましくは1~7W/m²であり、特に好ましくは2~6W/m²である。0.5W/m²に満たない場合には、単量体の重合が不十分となったり、単量体水溶液の上部と下部で重合度にバラツキを生じ均一な物性の重合体を得られなくなる場合があったり、最終的に得られる重合体中の未反応単量体の含有量が多くなる場合がある。他方、7W/m²を超えると、高分子量の重合体を得られなくなる場合がある。

20 【0021】照射時間は、単量体濃度や組成比率、得ようとする重合体の重合度によって適宜設定すれば良く、好ましくは5~100分である。

【0022】次に本発明によれば、第1段目の光照射の後の全単量体の反応率が95モル%以下、好ましくは20~80モル%でありかつ前記式(1)を満足する反応率Yにおいて、光照射強度を第1段の5倍以上、好ましくは5~25倍の光照射量で照射することによって所望の水溶性重合体を得ることができる。本発明において

30 は、この様に単量体が完全に重合していない、特定の反応率Yにおいて、照射強度を5倍以上とすることにより、不溶解分の発生を抑制することができる。この反応率が95モル%を超えると、不溶解分の発生を抑制することができない。

【0023】前記反応率Yは、実際の操業においては重合体の中心部の温度を測定することにより求めることができる。即ち、ある反応率Yにおける重合体の中心温度

40 $T(Y)$ と、単量体水溶液の初期温度 T_0 及び重合体の中心部の最高温度 T_m の間には、以下の式(4)の関係が成り立ち、重合体の中心部の温度をモニターすることにより、反応率を知ることができる。

$$【0024】$$

5~150W/m²が好ましく、より好ましくは10~100W/m²である。5W/m²に満たない場合、単量体の重合が不十分となったり、単量体水溶液の上部と下部で重合度にバラツキを生じ均一な物性の重合体を得られなくなる場合があったり、最終的に得られる重合体中の未反応単量体の含有量が多くなる場合がある。他

方、 100 W/m^2 を超えると、高分子量の重合体得られなくなる場合がある。

【0026】照射時間は、単量体濃度や組成比率、得ようとする重合体の重合度によって適宜設定すれば良く、好ましくは5～100分である。

【0027】本発明においては、必要に応じて、第2段目の光照射の後に、さらに3段目、又はそれ以上の光照射を行うことができる。この場合の光照射強度としては、第2段目より強い強度であることが、短時間の光照射で残存単量体量を低減できるうえ、重合体を高分子量とすることができるので好ましい。具体的には、第2段目の2倍以上が好ましい。具体的には $10\sim 10,000\text{ W/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $30\sim 3,000\text{ W/m}^2$ である。照射時間は、目的に応じて適宜設定すれば良く、好ましくは1～60分である。

【0028】単量体水溶液の深さとしては、水溶液底部まで光が到達して水溶液全体で重合が円滑に行われるため、 100 mm 以下が好ましく、 $20\sim 60\text{ mm}$ がより好ましい。本発明による方法によれば、単量体水溶液の液深が 50 mm 以上であっても、水溶液全体で重合が円滑に進行し、目的とする高分子量の水溶性重合体を効率良く得ることができる。

【0029】本発明の製造方法はバッチ式でも連続式でも行うことができるが、生産性に優れるため、連続重合方法を採用することが好ましい。連続重合方法としては、種々の方法が採用され、気密室内に設置された液溜め部を有する連続ベルトと、気密室上部に固定された光源からなる装置を使用する方法が好ましい。

【0030】具体的には、連続ベルトの一方より、単量体水溶液を目的の深さを維持する様に連続的に供給する。この場合、気密室内には、酸素による単量体の重合阻害を防止するため、窒素等の不活性ガスを連続的に供給することが好ましい。当該ベルトは単量体水溶液と共に連続的に移動し、固定された光源の下に単量体水溶液が供給される。単量体水溶液は、当該光源で照射される光により重合させる。この方法においては、光源を、第1段目の照射強度を満たす区間と、第2段目の照射強度及び積算光量、必要に応じて3段目の照射強度を満たす区間を設けて実施する。

【0031】得られる重合体シートは、常法に従い、切断、粉碎、乾燥され、粉末製品とすることができる。

【0032】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と共に具体的に説明するが、本発明をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

【0033】比較例1

アクリルアミド85モル%及びジメチルアミノエチルメタクリレートのメチルクロライドによる四級化塩（以下、DMCという）15モル%の単量体混合物に、全重量が850gで、単量体濃度が38重量%となるように

蒸留水を加えた。これを内径 146 mm の円筒型ガラス容器（以下、反応器という）に仕込み、 pH を4.0に調整した後、水溶液の温度を 5°C に保ちながら30分間窒素バブリングして前記単量体の水溶液を得た。このときの反応器中の液深は 55 mm であった。次いで、この単量体水溶液に、単量体純分に対して重量基準で、光重合開始剤としての1-ベンゾイル-1-ヒドロキシシクロヘキサン10ppm および2, 2'-アゾビス（2-アミノプロパン）塩酸塩（10時間半減期温度 $=56^\circ\text{C}$ ）800ppm を添加し、さらに2分間窒素バブリングした。その後、反応器を上面がガラス板の箱形（ $400\text{ mm}\times 400\text{ mm}\times 250\text{ mm}$ ）の重合室に入れて、重合室内の雰囲気窒素ガスを置換した。

【0034】次に、第1段目の光照射として、重合室の上方から 10 W ケミカルランプ（株式会社東芝製、商品名「FL10BL」、以下単にFL10BLという）3本を用いて、重合室内の床面での照射強度が 2.8 W/m^2 となるように、50分間光照射した。第1段目の照射を開始して間もなく、単量体水溶液の温度が上昇し始めて重合が開始し、45分後には重合物の中心部の温度が最高温度 95°C に達し、その後、徐々に温度が下がりはじめた。このとき、反応率は97%であった。引き続き第2段目の照射として、 100 W ブラックライト（株式会社東芝製、商品名「H100BL」、以下単にH100BLという）を用いて、 80 W/m^2 の照射強度でこの重合体を30分間照射して含水ゲル状の重合体を得た。この含水ゲルを粒径 3 mm 程度の塊に細断し、次いで熱風乾燥機にて 80°C で5時間乾燥した後、粉碎機で粉碎して粉末状の重合体を得た。

【0035】実施例1

比較例1の条件において、式（1）により、第2段目の照射を開始する時点の本発明の範囲である28.3～60.1モル%を満足する反応率 $Y=45.3$ モル%で反応を実施した。即ち、 $Y=45.3$ モル%のときの重合物の中心部の温度は前記式（4）により求めて、 46°C と決めた。

【0036】比較例1と同様にして第1段目の照射を開始し、38分後に重合物の中心部の温度が 46°C に達したため、第2段目の照射として、 100 W ブラックライト（H100BL）に切り替えて、 28 W/m^2 の照射強度で10分間照射した後、引き続き第3段目の照射として、 100 W ブラックライト（H100BL）を用いて、 80 W/m^2 の照射強度で30分間照射して含水ゲル状の重合体を得た以外は比較例1と同様にして粉末状の重合体を得た。

【0037】実施例2及び3並びに比較例2及び3

第1段目から第2段目への照射に切り替えるときの重合物の中心部の温度および第1段目と第2段目の照射時間をそれぞれ表1に示した値とした以外は実施例1と同様にして粉末状の重合体を得た。

【0038】実施例4

第3段目の照射を行わず、2段目の光照射時間を90分とした以外は実施例1と同様にして粉末状の重合体を得た。

【0039】比較例4

光重合開始剤を1-ベンゾイル-1-ヒドロキシシクロヘキサン80ppmのみとした以外は実施例4と同様にして粉末状の重合体を得た。

【0040】比較例5

アクリルアミド75モル%及びDMC25モル%の単量体混合物に、全重量が850g、単量体濃度が38重量%となるように蒸留水を加えた。これを比較例1と同様の反応器に仕込み、水溶液の温度を10℃に保つ以外は比較例1と同様の方法で前記単量体の水溶液を得た。このときの反応器中の液深は55mmであった。次いで、この単量体水溶液に、単量体純分に対して重量基準で、光開始剤としての4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)(10時間半減期温度=69℃)1200ppmを添加し、さらに2分間窒素バブリングした。その後、反応器を比較例1と同様の重合室に入れて、重合室内の雰囲気

を窒素ガスで置換した。
【0041】次に、第1段目の光照射として、重合室の上方から10Wケミカルランプ(FL10BL)4本を用いて、重合室内の床面での照射強度が4.2W/m²となるように60分間光照射した。第1段目の照射を開始して間もなく、単量体水溶液の温度が上昇し始めて重合が開始し、50分後には重合体の中心部の温度が最高温度88℃に達し、その後、徐々に温度が下がり始めた。このとき、反応率は98%であった。引き続いて第2段目の照射として、100Wブラックライト(H100BL)を用いて、80W/m²の照射強度でこの重合体を30分間照射して含水ゲル状の重合体を得た。この含水ゲルを比較例1と同様の方法で乾燥、粉碎して粉末状の重合体を得た。

【0042】実施例5

比較例5の条件において、式(1)により求めた、第2段目の照射を開始する時点を本発明の範囲47.7~76.7モル%を満足する反応率であるY=64.7モル%で反応を実施した。即ちY=64.7モル%のときの重合物の中心部の温度は前記式(4)により、60℃と求めた。

【0043】比較例5と同様にして第1段目の照射を開始し、43分後に重合体の中心部の温度が60℃に達したため、第2段目の照射として、100Wブラックライト(H100BL)に切り替えて、28W/m²の照射強度で15分間照射した後、引き続き第3段目の照射として、100Wブラックライト(H100BL)を用いて、80W/m²の照射強度で30分間照射して含水ゲル状の重合体を得た以外は比較例5と同様にして粉末状の重合体を得た。

【0044】比較例6

アクリルアミド60モル%及びジメチルアミノエチルメタクリレート(以下、DMHという)40モル%の単量体混合物に、全重量850g、単量体濃度49重量%となるように蒸留水を加えた。これを比較例1と同様の反応器に仕込み、比較例1と同様の方法により単量体水溶液を得た。このとき液深は55mmであった。次いで、この単量体水溶液に、単量体純分に対して重量基準で、光開始剤としての2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩(10時間半減期温度=56℃)900ppmを添加し、さらに2分間窒素バブリングした。その後、反応器を比較例1と同様の重合室に入れて、重合室内の雰囲気を窒素ガスで置換した。

【0045】次に、第1段目の光照射として、重合室の上方から10Wケミカルランプ(FL10BL)3本を用いて、重合室内の床面での照射強度が1.9W/m²となるように100分間光照射した。第1段目の照射を開始して間もなく、単量体水溶液の温度が上昇し始めて重合が開始し、85分後には重合体の中心部の温度が最高温度88℃に達し、その後、徐々に温度が下がり始めた。このとき、反応率は98%であった。引き続いて第2段目の照射として、100Wブラックライト(H100BL)を用いて、80W/m²の照射強度でこの重合体を30分間照射して含水ゲル状の重合体を得た。この含水ゲルを比較例1と同様の方法で乾燥、粉碎して粉末状の重合体を得た。

【0046】実施例6

比較例6の条件において、式(1)により、第2段目の照射を開始する時点を本発明の範囲65.6~90.4モル%を満足する反応率であるY=82.6モル%で反応を実施した。即ちY=82.6モル%のときの重合物の中心部の温度は前記式(4)により、74℃と求めた。

【0047】比較例6と同様にして第1段目の照射を開始し、82分後に重合体の中心部の温度が74℃に達したため、第2段目の照射として、100Wブラックライト(H100BL)に切り替えて、15W/m²の照射強度で10分間照射した後、引き続き第3段目の照射として、100Wブラックライト(H100BL)を用いて、80W/m²の照射強度で30分間照射して含水ゲル状の重合体を得た以外は比較例6と同様にして粉末状の重合体を得た。

【0048】実施例1~6および比較例1~6で得られた重合体につき、以下の物性を測定した。その結果を表I~VIに示す。尚、表I, III, Vにおいて、T₁以後とは、重合体の中心温度が最高温度に到達した後に光照射したという意味である。

【0049】0.5%塩粘度

各重合体を4重量%塩化ナトリウム水溶液に溶解して0.5重量%濃度の重合体溶液を作製し、B型粘度計に

て25℃及び60rpmの条件で5分後の粘度を測定した。

不溶解分

各重合体をイオン交換水に溶解して0.1重量%濃度の重合体溶液を400ml作製し、この溶液全量を直径20cmで83メッシュの篩で濾過した後、篩上に残った不溶解物を集めてその容量を測定した。

*
表1

* 残存モノマー量

各重合体2.0gを80/20容積%のアセトン/水混合溶媒20mlに加えて16時間以上放置して抽出を行った。抽出後の上澄み液を採取し、ガスクロマトグラフィーにて残存モノマー量を測定した。

【0050】

【表1】

	組成	第 1 段目		第 2 段目		第 3 段目			
		光強度 (W/m ²)	時間 (min)	開始時の 中心温度 (℃) (反応率)	光強度 (W/m ²)	時間 (min)	開始時の 中心温度 (℃)	光強度 (W/m ²)	時間 (min)
実施例 1	A	2.8	40	46 (45.3%)	28	10	T _w 以後	80	30
実施例 2	A	2.8	41	50 (50%)	28	10	T _w 以後	80	30
実施例 3	A	2.8	38	40 (39%)	28	15	T _w 以後	80	30
実施例 4	A	2.8	40	46 (45.3%)	28	90	なし	なし	なし
比較例 1	A	2.8	50	T _w 以後 (97%)	80	30	なし	なし	なし
比較例 2	A	2.8	42	70 (72%)	28	10	T _w 以後	80	30
比較例 3	A	2.8	28	25 (22%)	28	15	T _w 以後	80	30
比較例 4	A	2.8	40	46 (45.3%)	28	90	なし	なし	なし

(注) 組成A: DMC/アクリルアミド=15/85モル%

【0051】

※30※【表2】

表11

	組成	0.5%塩粘度 (mPa・s)	不溶解分 (ml)	残存単量体量 (wt%)
実施例1	A	79	なし	0.12
実施例2	A	68	なし	0.12
実施例3	A	66	なし	0.11
実施例4	A	76	なし	0.12
比較例1	A	49	110	0.13
比較例2	A	57	32	0.11
比較例3	A	32	なし	0.11
比較例4	A	75	なし	0.50

(注) 組成A: DMC/アクリルアミド=15/85モル%

【0052】

【表3】

表III

	組成	第1段目		第2段目			第3段目		
		光強度 (W/m ²)	時間 (min)	開始時の 中心温度 (°C) (反応率)	光強度 (W/m ²)	時間 (min)	開始時の 中心温度 (°C)	光強度 (W/m ²)	時間 (min)
実施例5	B	4.2	43	80 (64.7%)	28	15	T _m 以後	80	30
比較例5	B	4.2	60	T _m 以後 (98.7%)	80	30	なし	なし	なし

(注) 組成B: DMC/アクリルアミド=25/75モル%

【0053】

* * 【表4】

表IV

	組成	0.5%塩粘度 (mPa・s)	不溶解分 (ml)	残存単量体量 (wt%)
実施例5	B	65	なし	0.09
比較例5	B	43	80	0.10

(注) 組成B: DMC/アクリルアミド=25/75モル%

【0054】

※20※ 【表5】

表V

	組成	第1段目		第2段目			第3段目		
		光強度 (W/m ²)	時間 (min)	開始時の 中心温度 (°C) (反応率)	光強度 (W/m ²)	時間 (min)	開始時の 中心温度 (°C)	光強度 (W/m ²)	時間 (min)
実施例6	C	1.9	82	74 (83.6%)	15	10	T _m 以後	80	30
比較例6	C	1.9	100	T _m 以後 (98%)	80	30	なし	なし	なし

(注) 組成C: DMH/アクリルアミド=40/60モル%

【0055】

★ ★ 【表6】

表VI

	組成	0.5%塩粘度 (mPa・s)	不溶解分 (ml)	残存単量体量 (wt%)
実施例6	C	41	なし	0.05
比較例6	C	22	18	0.06

(注) 組成C: DMH/アクリルアミド=40/60モル%

【0056】

40☆溶解分及び残存単量体含量が低減された重合体を効果的

【発明の効果】以上の通り、本発明の方法によれば、不☆に製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 後藤 寿一

愛知県名古屋市中区昭和町17番地の23 東
亜合成株式会社生産技術研究所内

(72)発明者 美保 享

愛知県名古屋市中区昭和町17番地の23 東
亜合成株式会社生産技術研究所内

F ターム(参考) 4J011 HA02 HB13 HB17 QA02 QA03
QA05 QA06 QA34 QA35 QA40
SA79 UA01 VA02 WA10
4J100 AB02R AK08P AK08Q AL03R
AL08P AL08Q AL09P AL09Q
AM02R AM14P AM14Q AM15P
AM15Q AM19P AM19Q BA03P
BA03Q BA32P BA32Q BA56P
BA56Q CA04 CA05 DA38
JA18